

Właściwości dielektryczne poliestrowej żywicy nasycającej modyfikowanej nanocząstkami przewodzącymi

Streszczenie. W artykule przedstawiono właściwości dielektryczne żywicy poliestrowej nasycającej modyfikowanej nanocząstkami srebra w ilości od 0,2% do 6,1% w. Stwierdzono, że w 23°C przy niższych zawartościach Ag rezystywność rośnie (efekt blokady kulombowskiej). Natomiast dla wersji z 6,1% nanosrebra występuje wyraźne obniżenie rezystywności, wytrzymałości elektrycznej i odporności na wyładowania niepełne w 180°C. Z kolei wprowadzenie tylko 0,2% nanokrzemionki do wersji zawierającej 6,1% Ag powoduje wyraźną poprawę właściwości dielektrycznych.

Abstract. This paper presents the dielectric properties of the impregnating polyester resin that contains various amount of silver nanoparticles (from 0.2% to 6.1% wt). It was found that at 23°C with lower contents of Ag resistivity increases (Coulomb blockade effect). However, for nanocomposite with 6.1% nanosilver a clear decrease in resistivity, dielectric strength and resistance to partial discharges at 180°C is observed. In turn, introducing a small amount of silica to the resin containing 6.1% Ag causes a marked improvement in dielectric properties. (**Dielectric properties of polyester impregnating resin modified with conductive nanoparticles**)

Słowa kluczowe: nanokompozyt, żywica poliestroimidowa, nanosrebro, właściwości dielektryczne

Keywords: nanocomposite, polyesterimide resin, nanosilver, dielectric properties

doi:10.12915/pe.2014.10.23

Wstęp

Nanocząstki przewodzące, takie jak proszki i płatki metali, materiały węglowe (sadza, włókna i nanorurki węglowe, fuleny, grafeny) oraz metalizowane cząstki nieorganiczne, są dodawane do polimerów w celu uzyskania tworzyw o obniżonej rezystywności (antystatycznych, półprzewodzących i przewodzących), materiałów o zwiększonej przenikalności dielektrycznej a także klejów przewodzących, które mają zastąpić szkodliwe dla środowiska lutownia. Tworzywa sztuczne o obniżonej rezystywności znajdują zastosowanie jako materiały przewodzące, do ekranowania pola elektromagnetycznego i elektrostatycznego, do ochrony przeciwjarzeniowej, poprawy rozkładu pola elektrycznego oraz w elektronice [1-11]. Tworzywa z nanocząstkami metali, oprócz niższego współczynnika perkolacji i wyższej przewodności, powinny wykazywać mniejszy ciężar, większą trwałość i lepszą przetwarzalność niż zwykłe kompozyty. Obecnie wykorzystuje się również biobójcze właściwości polimerów zawierających nanocząstki niektórych metali, takich jak srebro czy miedź (przy stężeniach tysiądkrotnie mniejszych od preparatów do tej pory stosowanych), do uzyskiwania „powierzchni higienicznych”.

Celem badań było sprawdzenie wpływu dodatku małych ilości nanocząstek metali do żywicy elektroizolacyjnej na jej właściwości dielektryczne, w szczególności na rezystywność. Mechanizm przewodzenia w kompozytach zawierających nanocząstki metali nie jest jeszcze dokładnie poznany. Ruschau i in. przedstawili model, zakładający, że na rezystancję kompozytu składa się szereg rezystancji połączonych szeregowo i równolegle. Na rezystancję wpływa: rezystancja kontaktów, tunelowanie przez rezystancję kontaktów oraz rezystancja każdej cząstki napelnacza a dominujący wpływ ma tunelowanie [9]. Transport nośników ładunku wymaga istnienia wystarczającej gęstości kontaktów pomiędzy przewodzącymi cząstkami, tak aby powstały ciągle ścieżki. Efekt ten opisuje teoria perkolacji, pozwalająca na teoretyczne przewidywanie zależności pomiędzy zawartością fazy przewodzącej i przewodnictwem kompozytu [10].

W tworzywach zawierających nanocząstki metali, ze względu na nanometryczne rozmiary cząstek przewodzących, występuje zjawisko kwantowe blokady kulombowskiej [7, 11]. Efekt blokady kulombowskiej polega na tym, że dopóki napięcie między nanocząstkami

metalowymi, rozproszonymi w dielektryku i tworzącymi sieć pojemności, jest mniejsze od $e/2C$, prąd nie płynie przez układ. Przejście elektronu z kontaktu metalowego do dielektryku wymaga dostarczania elektronowi dość dużej energii ($E=e/2C$, gdzie e jest ładunkiem elektronu), bo elektron musi pokonać barierę potencjalną $e/2C$.

Opis badanych materiałów oraz wykonanych badań

Badaniom poddano poliestrową żywicę nasycającą PK-155 (PPG Polifarb), którą modyfikowano nanosrebrem. Do żywicy wprowadzono nanocząstki Ag, nr kat. 576832 (Aldrich), o średnim rozmiarze cząstek <100 nm, rezystywności $1,59 \mu\Omega\text{cm}$ i o powierzchni właściwej $5 \text{ m}^2/\text{g}$. Do jednej z wersji z nanosrebrem wprowadzono dodatkowo nanokrzemionkę SiO_2 Aerosil 380 (Evonik), o średnim rozmiarze ziarna 7 nm i powierzchni właściwej $380 \text{ m}^2/\text{g}$.

Przygotowano żywicę poliestrową w stanie wyjściowym oraz 6 wersji żywic z nanocząstkami srebra, które zawierały wagowo 0,2%, 0,5%, 0,7%, 1,3%, 2,5%, 6,1% nanosrebra oraz jedną wersję z dodatkiem 6,1% Ag, do której wprowadzono dodatkowo 0,2% SiO_2 . Należy zwrócić uwagę, że srebro ma gęstość około 6 razy wyższą i znacznie mniejszą powierzchnię właściwą niż nanokrzemionka; jednocześnie, ze względu na zjawiska międzyfazowe, istotna jest zawartość objętościowa, a nie waga.

Nanosrebro dodawano do styrenu i sonifikowano, a następnie dodawano do połowy ilości żywicy z utwardzaczem i dyspergowano mieszałem wysokoobrotowym, po czym wlewano pozostałą część lakieru i ponownie dyspergowano.

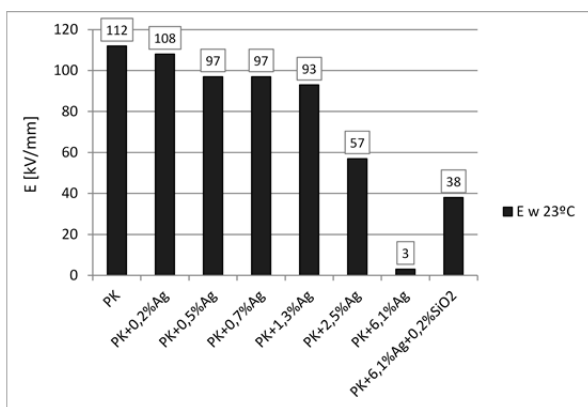
Dla próbek żywicy poliestrowej z nanocząstkami srebra wykonano badania właściwości dielektrycznych, takich jak:

- wytrzymałość elektryczna, wg PN-EN 60455-2,
- rezystywność skrośna oraz powierzchniowa, wg PN-EN 60455-2,
- odporność na wyładowania niepełne (wnz), mierzona jako trwałość przy napięciu impulsowym $1100 \text{ V}/20 \text{ kHz}$ (przekraczającym napięcie zapłonu wnz). Badano powłoki na płytkach stalowych przy zastosowaniu elektrody kulowej o średnicy 10 mm ,
- charakterystyki temperaturowe współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ oraz pojemności elektrycznej przy częstotliwości 1 kHz , na próbkach w postaci skrętek przewodu emaliowanego nasyconych badanym lakierem, wg PN-EN 60851-5,

- właściwości antystatyczne. Wykonano w tym celu pomiar ilości rozpraszanego ładunku, wytworzonego na powierzchni badanego materiału przez wyładowanie koronowe (przy koronie dodatniej i ujemnej), w funkcji jego czasu zaniku, stosując aparaturę pomiarową firmy John Chubb Instrumentation. Zastosowano dwa kryteria oceny zdolności materiału do rozpraszania ładunku: kryterium $1/e$, czyli czasu przy którym uzyskano spadek potencjału od wartości maksymalnej do wartości $1/e$ (ok. 37%) oraz kryterium 10%, czyli czasu przy którym uzyskano spadek potencjału do 10%.

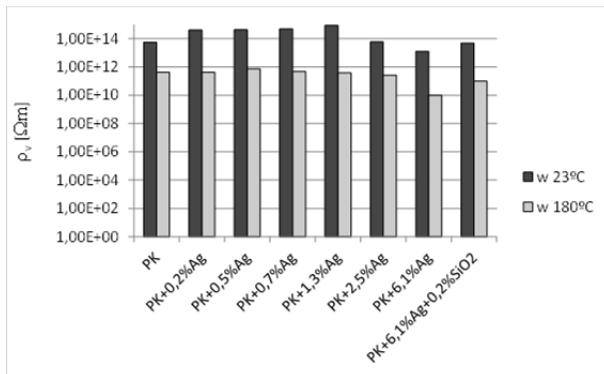
Wyniki badań właściwości dielektrycznych

Na rysunku 1 przedstawiono wytrzymałość elektryczną w temperaturze 23°C. Widać, że wytrzymałość elektryczna spada wraz ze wzrostem zawartości srebra; przy 2,5% Ag - do połowy wartości uzyskanej dla lakieru wyjściowego, a przy 6,1% - prawie do zera. Natomiast dodatek tylko 0,2% SiO₂ do wersji zawierającej 6,1% Ag powoduje wzrost wytrzymałości.

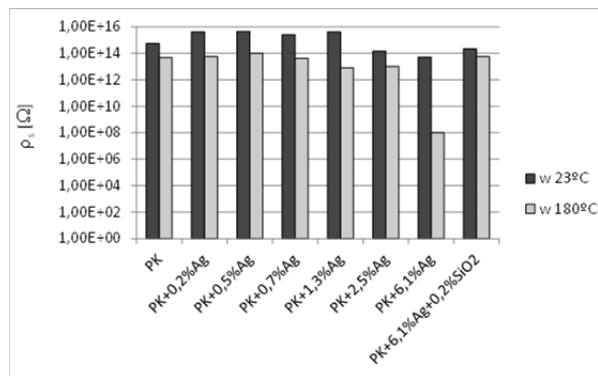


Rys.1. Wytrzymałość elektryczna żywicy poliestrowej PK z różną zawartością nanosrebra oraz nanosrebra i nanokrzemionki

Rezystywność skośną ρ_v i powierzchniową ρ_s w temperaturach 23 i 180°C przedstawiono na rys. 2 i 3. Można zauważyć, że w 23°C ρ_v oraz ρ_s przy zawartości Ag od 0,2% do 1,3% wzrasta o około 1 rząd (efekt blokady kulombowskiej), a przy 6,1% Ag maleje tylko o rząd. Dostarczenie dodatkowej energii cieplnej umożliwia pokonanie blokady kulombowskiej. W temperaturze 180°C dla wersji z 6,1% Ag uzyskano wyraźne obniżenie rezystywności, zwłaszcza ρ_s – aż o 5 rzędów a ρ_v o 3 rzędy. Z kolei dodatek 0,2% SiO₂ do tej wersji spowodował prawie przywrócenie wyjściowych wartości rezystywności.

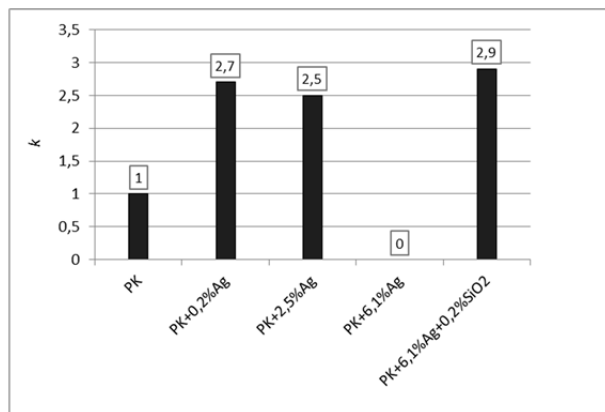


Rys.2. Rezystywność skośna w 23 i 180°C żywicy poliestrowej PK z różną zawartością nanosrebra oraz nanosrebra i nanokrzemionki



Rys.3. Rezystywność powierzchniowa w 23 i 180°C żywicy poliestrowej PK z różną zawartością nanosrebra oraz nanosrebra i nanokrzemionki

Spadek wytrzymałości elektrycznej oraz odporności na wyładowania niezupełne praktycznie do zera już przy 6,1% Ag, mimo że nie zaobserwowano wyraźnego spadku rezystywności skośnej w temperaturze otoczenia (rys. 1 i 2), ma prawdopodobnie związek z wartością przyłożonego napięcia. Zastosowane napięcie probiercze przy pomiarach rezystywności wynosiło 100 V, w próbie odporności na wzn zastosowano 1,1 kV, natomiast w próbie wytrzymałości elektrycznej przebicie warstwy badanej żywicy uzyskano przy 3,4 kV.



Rys.4. Krotność k trwałości przy napięciu impulsowym 1100 V/20 kHz żywicy poliestrowej PK z różną zawartością nanosrebra oraz nanosrebra i nanokrzemionki

W tabeli 1 zestawiono zmierzone wartości czasów zaniku ładunku dla żywicy poliestrowej PK oraz żywicy PK z dodatkiem 1,3% nanosrebra, przy polaryzacji dodatniej i ujemnej. Dla porównania pokazano również czasy zaniku dla żywicy zawierającej nanocząstki nieprzewodzące - 1,5% nanokrzemionki. Widać, że najlepszą zdolność rozpraszania ładunku wykazuje żywica PK z nanocząstkami srebra i tylko dla niej zmierzono czas dla kryterium 10%. Żywica PK z nanokrzemionką ma przy kryterium $1/e$ czas zaniku o ponad 3 rzędy dłuższy niż lakier niemodyfikowany. Może to być skutek efektu barierowego utrudniającego zanik ładunku elektrycznego.

Należy zwrócić uwagę, że badane lakiery szybciej rozpraszają ładunek dla pomiarów wyładowania koronowego o polaryzacji dodatniej. Przyczyną tego może być różny rozkład ładunków uzyskiwany w koronie dodatniej i ujemnej oraz fakt, że wartości uzyskanego ładunku przy koronie dodatniej były około 4 razy mniejsze niż przy ujemnej (Tabela 2).

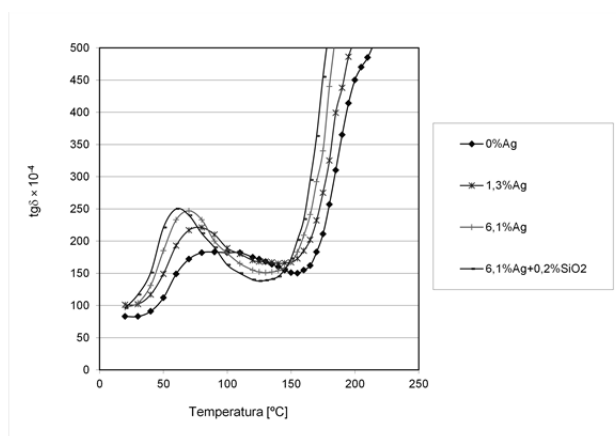
Tabela 1. Wartości czasu zaniku (czasów od wartości szczytowej potencjału do 1/e oraz 10% wartości szczytowej) dla żywicy poliestrowej PK wyjściowo i z 1,3% Ag oraz 1,5% SiO₂

Wersja żywicy	Polaryzacja dodatnia		Polaryzacja ujemna	
	1/e (37%) [s]	10% [s]	1/e (37%) [s]	10% [s]
PK	0,18	>1000	1,19	>2000
PK + 1,3% Ag	0,13	20,46	2,64	1354
PK + 1,5% SiO ₂	415,6	>1000	769,1	>2000

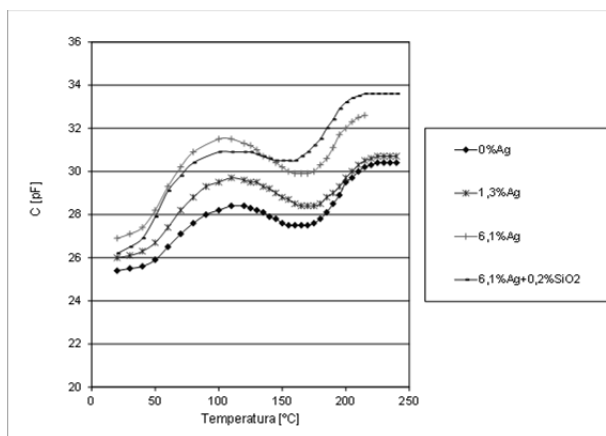
Tabela 2. Zestawienie zmierzonych wartości uzyskanego ładunku przy ujemnej i przy dodatniej elektrodzie koronującej dla żywicy poliestrowej PK wyjściowo i z 1,3% Ag oraz 1,5% SiO₂

Wersja żywicy	Polaryzacja ujemna	Polaryzacja dodatnia
PK + 1,3% Ag	-68,0 nC	15,3 nC
PK	-70,2 nC	16,5 nC
PK + 1,5% SiO ₂	-70,4 nC	18,8 nC

Rysunki 5 oraz 6 przedstawiają charakterystyki temperaturowe tgδ oraz pojemności elektrycznej żywicy PK modyfikowanej nanosrebrem.



Rys.5. Charakterystyki temperaturowe tgδ żywicy poliestrowej PK z różną zawartością nanosrebra oraz nanosrebra i nanokrzemionki



Rys.6. Charakterystyki temperaturowe pojemności elektrycznej żywicy poliestrowej PK z różną zawartością nanosrebra oraz nanosrebra i nanokrzemionki

Ze wzrostem ilości Ag w żywicy krzywe tgδ przesuwają się w kierunku niższych temperatur. Dla wersji z 6,1% Ag przesunięcie to wynosi aż 20°C względem krzywej dla żywicy niemodyfikowanej. Widać, że dla wersji zawierających nanosrebro lokalne maksima zależności tgδ(T) oraz C(T), związane z punktem przemiany fazowej, występują również w niższych temperaturach (rys. 5, 6). Dodatek nanosrebra powoduje obniżenie temperatury zeszklenia i wpływa na proces utwardzania. Ponadto piki lokalnych maksimów są węższe, co może być związane z unieruchomieniem segmentów łańcucha polimeru na powierzchni nanocząstek [11].

Wszystkie wersje zawierające nanosrebro wykazują wyższe wartości pojemności, co może świadczyć o wyższej przenikalności elektrycznej nanokompozytów zawierających nanosrebro (rys. 6).

Wnioski

Żywica poliestrowa modyfikowana nanocząstkami srebra w ilości od 0,2% do 6,1% wagowo w temperaturze pokojowej nie wykazuje istotnych zmian rezystywności skrośnej i powierzchniowej w stosunku do żywicy wyjściowej. Przy zawartości nanosrebra od 0,2% do 1,3%wt. zanotowano nawet nieznaczny wzrost rezystywności (efekt blokady kulombowskiej). Zważywszy na bardzo dużą gęstość srebra, jak również na stosunkowo duży rozmiar jego cząstek, największa zastosowana ilość nanocząstek – 6,1% wag. była zbyt mała, aby osiągnąć próg perkolacji. Wyraźne obniżenie rezystywności powierzchniowej o 5 rzędów, a skrośnej o 3 rzędy – stwierdzono natomiast dla wersji z 6,1% wag. nanosrebra w temperaturze 180°C.

Dodatek nanosrebra już przy minimalnej ilości (0,2% wagowo) powoduje dwukrotny wzrost trwałości przy napięciu impulsowym, na co może mieć wpływ poprawa rozkładu pola elektrycznego.

Zaobserwowano, że już przy zawartości 1,3% nanosrebra poprawia się zdolność nanokompozytu do rozpraszania ładunku elektrycznego.

W żywicy poliestrowej zawierającej 6,1% Ag stwierdzono znaczne obniżenie wytrzymałości elektrycznej oraz spadek odporności na wyładowania niezupełne praktycznie do zera. Właściwości dielektryczne żywicy modyfikowanej nanosrebrem pogarszają się więc przy zastosowaniu wyższych natężeń pola elektrycznego, a także w wyższych temperaturach.

Z kolei, jeśli do żywicy zawierającej 6,1% wag. Ag wprowadzi się niewielką ilość nanokrzemionki (0,2%wt.), to następuje wyraźny wzrost wytrzymałości i praktycznie przywrócenie wartości wyjściowych rezystywności, a także odporności na wyładowania niezupełne. Można więc w ten sposób uzyskać np. tworzywa biostatyczne lub tworzywa o zwiększonej przenikalności elektrycznej, bez pogarszanie właściwości dielektrycznych.

LITERATURA

- [1] Zagorsky V.V., Bochenkov V.E., Ivashko S.V., Sergeev G.B., Electric conductivity of organic films, containing nanosize metal particles, *Materials Science and Engineering C* 8–9 1999, 329–334
- [1] Kuczyńska H., Otrzymywanie powłok o właściwościach antystatycznych, *VI Konferencja Naukowa Postępy w Elektrotechnice*, Jamrozowa Polana 2006, Materiały konferencyjne, 90-95
- [2] Bajpai V., He P., Goettler L., Dong J.H., Dai L., Controlled syntheses of conducting polymer micro- and nano-structures for potential applications, *Synthetic Metals* 156 (2006) 466-469
- [3] Lu J., Moon K-S, Xu J., Wong C. P., Synthesis and dielectric properties of novel high-K polymer composites containing in-situ formed silver nanoparticles for embedded capacitor

- applications, *Journal of Materials Chemistry*, (2006), 16, 1543-1548
- [4] Gardner J. W., Bartlett P., Application of conducting polymer technology in Microsystems, *Sensors and Actuators, A* 51 (1995), 57-66
- [5] Lee H-H., Chou K-S., Shih Z-W., Effect of nano-sized silver particles on the resistivity of polymeric conductive adhesives, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 25, (2005), 437-441
- [6] Wang L., Xu M., Feng J., Cao X., Study on AC breakdown property of nano-Ag/epoxy resin composite, *Properties and applications of Dielectric Materials*, (2006), 8th International Conference, 163 – 166
- [7] Abdullah O. G., Jamal G. M., Tahir D. A., Saeed S. R., Dielectric Properties of Polyester Reinforced with Carbon Black Particles, *2011 International Conference on Applied Physics and Mathematics (ICAPM 2011)*, 1-5
- [8] Ruschau G. R., Yoshikawa S., Newnham R. E., Resistivities of conductive composites, *Journal of Applied Physics* (Volume:72, Issue: 3), (1992), 953-959
- [9] Pang H., Chen C., Zhang Y-C., Ren P.-G., Yan D-X., Zhong-Ming Li a, The effect of electric field, annealing temperature and filler loading on the percolation threshold of polystyrene containing carbon nanotubes and graphene nanosheets, *Carbon* 49 (2011), 1980-1988
- [10] Man X., Jun-qiang F., Xiao-long C., Conductive Property of Metal Nano-particle/Polymer Composite Dielectrics, *Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, September 7-11, (2008), 83-86
- [11] Patsidis A. C., Kalaitzidou K., Psarras G. C., Graphite nanoplatelets/polymer nanocomposites thermomechanical, dielectric, and functional behavior, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 116, (2014), 41-49

Autorzy: dr hab. inż. Barbara Górnicka, prof. nadzw., gornicka@iel.wroc.pl; mgr inż. Lech Górecki, lgorecki@iel.wroc.pl; mgr inż. Katarzyna Gryzlo, kasia@iel.wroc.pl, Instytut Elektrotechniki, Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław.